Die katalytische Hydrierung des Lactons des β-Oxy-β[2,2,3-trimethyl-3-carboxy-cyclopentyl]-methylenmalonsäure-esters

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KURT BUSER
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1943

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0011

Die katalytische Hydrierung des Lactons des β-Oxy-β[2,2,3-trimethyl-3-carboxy-cyclopentyl]-methylenmalonsäure-esters

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KURT BUSER
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1943

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 9. Juni 1941.

Prof. Dr. *W. Kuhn*.
Dekan.

Herrn *Kurt Buser* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 9. Juni 1941 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 9. Juni 1941 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Die katalytische Hydrierung des Lactons des β-Oxy-β[2,2,3-trimethyl-3-carboxycyclopentyl]-methylenmalonsäure-esters

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVI, Fasciculus Tertius, 1943.

Versuche zur Darstellung eines Homocamphers und eines 1,7-Glykols.

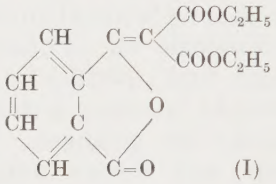
Ausgehend vom Lacton des β-Oxy-β-(2,2,3-trimethyl-3-carboxycyclopentyl)-methylenmalonsäure-esters (II), das von *Hugo Winzer*[1]) in Analogie zu „Phtalyl-malonester" (I) von *J. Wislicenus*[2]) dargestellt und „Camphoryl-malonester" genannt wurde, sollte versucht werden, auf katalytischem Wege zu seinem Hydrierungsprodukt zu gelangen. Die Konstitution des Ausgangsproduktes wurde von *Winzer* aufgestellt und von *Lapworth* und *Royle*[3]) bestätigt. Durch die Untersuchungen von *Winzer* ist eine Reihe von Verbindungen bekannt geworden, von denen nur die 1,2,2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-(β-isobernsteinsäure)-(3) (III), kurz „Hydro-camphoryl-malonsäure" genannt, für diese Arbeit von Interesse ist. *Winzer* erhielt sie durch Reduktion mit Natriumamalgam in der Kälte unter ständigem Zusatz von Schwefelsäure aus „Camphoryl-malonester", während mit Zink und Eisessig oder Natriumamalgam allein kein Reduktionsprodukt erhalten wurde.

Um die umständliche Darstellung des „Camphoryl-malonesters" zu vermeiden, versuchten wir durch Kondensation aus Camphersäure-anhydrid und Essigsäure-anhydrid mit Natrium-acetat als Kondensationsmittel zum Lacton der β-Oxy-β-(2,2,3-trimethyl-3-carboxy-cyclopentyl)-methylenessigsäure (V) zu gelangen und daraus durch katalytische Reduktion die „Hydro-camphoryl-essigsäure" (IV) zu gewinnen. Die analogen Kondensationsprodukte aus Phtalsäure-anhydrid und Essigsäure-anhydrid sind bekannt. Die direkte Kondensation von Camphersäure-anhydrid mit Malonsäure wurde ohne Erfolg versucht. Der „Camphoryl-malonester" wurde durch Kochen von Natriummalonester mit Camphersäure-anhydrid in absolutem Benzol am Rückfluss erhalten. Die Ausbeute war sehr stark von der Qualität des verwendeten Natriummalonesters abhängig, und betrug höchstens 55—62 % der Theorie.

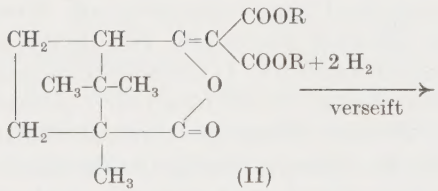
Lapworth und *Royle* setzten die Reduktionsversuche von *Winzer* fort und erhielten durch Anwendung von Aluminiumamalgam und später durch elektrolytische Reduktion des Esters zwischen Platin-

[1]) *Hugo Winzer*, A. **257**, 298 (1890).
[2]) *Wislicenus*, A. **226**, 1 (1884); **243**, 43 (1888).
[3]) *Lapworth, Royle*, Soc. **117**, 743 (1920).

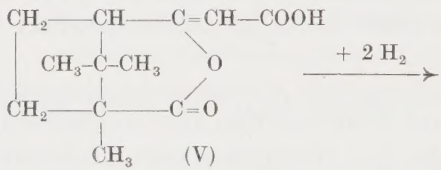
anoden und Bleikathoden Ausbeuten bis maximal 85 %. Die von uns systematisch studierte katalytische Reduktion lässt sich nur im Hochdruckschüttelautoklaven durchführen; bei 130 Atm. Druck (bei Zimmertemp. gemessen) und bei Temperaturen von 120—130° erhielten wir eine Ausbeute von 85—90 % an Reduktionsprodukt. Über den Mechanismus der Hydrierung lässt sich nichts aussagen, da keine Zwischenprodukte isoliert werden konnten. Das anfallende Reduktionsprodukt wird von den neutralen Anteilen getrennt, verseift und die so erhaltene Säure bildet das Ausgangsprodukt für die weitern



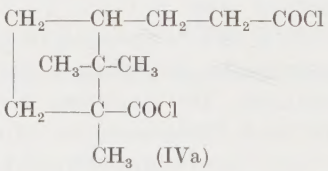
(I)



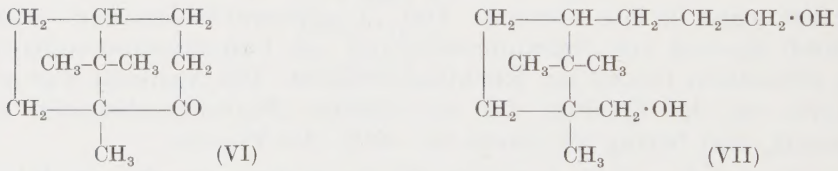
(II) (III)



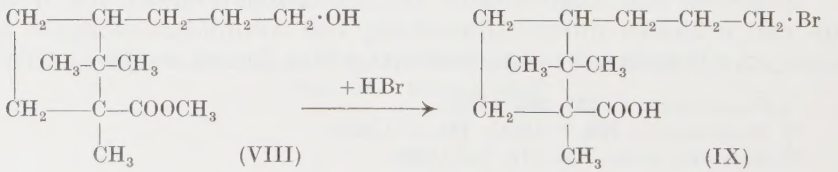
(V) (IV)



(IVa)



(VI) (VII)



(VIII) (IX)

Untersuchungen. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Tricarbonsäure (III) sehr leicht Kohlendioxyd ab und geht in eine Dicarbonsäure (IV) über.

Die vorliegende Arbeit befasste sich in der Folge einerseits damit, aus den neutralen Estern der Tricarbonsäure bzw. der Dicarbonsäure durch Ringschluss zum Homocampher (VI) bzw. dessen Carbonsäure zu gelangen und andrerseits damit, aus dem Ester der Dicarbonsäure durch Reduktion mit Natrium und n-Butylalkohol das Glykol,1,2,2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-oxypropyl-cyclopentan (VII) darzustellen.

Es gelang uns nicht, grössere Mengen von Homocampher (VI) für weitere Untersuchungen zu erhalten, während das gesuchte Glykol (VII) in guter Ausbeute dargestellt und weiterbearbeitet werden konnte.

Die unerwartete Reaktionsträgheit der Dicarbonsäure, die auf normalem Wege äusserst schlecht neutrale Ester bildet und deren Ester sich nur mit geringen Ausbeuten zum ringförmigen Keton kondensieren lassen, beruht vielleicht darauf, dass eine Carboxylgruppe an ein quaternäres C-Atom gebunden ist. Durch Kochen mit Thionylchlorid stellten wir daraus das Dichlorid dar (IVa), das Säure-anhydrid konnte dagegen nicht erhalten werden.

Die Reduktion der Estergruppen im 1,2,2-Trimethyl-cyclopentancarbonsäure-(1)-(β-propionsäure)-(3)-dimethylester (IV) zum 1,2,2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-oxypropyl-cyclopentan (VII) mit Natrium und Äthylalkohol verlief negativ, dagegen wurde das Glykol bei der Reduktion mit Natrium und n-Butylalkohol in recht guter Ausbeute erhalten.

Im weitern versuchten wir, das Glykol (VII) durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure (oder Phosphortribromid) in das Dibromid überzuführen, was nicht gelang. Dabei erhielten wir eine bromhaltige Säure, bei der es sich wahrscheinlich um die 1,2,2-Trimethyl-3-brompropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (IX) handelt, die aus im Rohglykol enthaltenem 1,2,2-Trimethyl-3-brompropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester (entsprechend IX) durch Verseifung entstanden ist.

Experimenteller Teil.

Natriummalonester.

11,5 g gepulvertes Natrium werden mit 72 g absolutem Malonester und 1500 cm³ wasserfreiem Benzol 24 Stunden geschüttelt.

Camphersäure-anhydrid.

Heiss gesättigte Natriumcamphoratlösung wird mit der berechneten Menge Essigsäure-anhydrid versetzt. Unter Aufschäumen tritt augenblicklich die Umsetzung ein. Das gebildete Anhydrid wird abgesogen, gewaschen bis zur neutralen Reaktion und getrocknet. Ausbeute: 90%.

„Camphoryl-malonester“ (II).

Zur siedenden Lösung einer äquivalenten Menge Camphersäureanhydrid in absolutem Benzol wird der Natriummalonester in Portionen zugesetzt, so dass die Mischung im Sieden bleibt. Nach vollständiger Zugabe kocht man noch 2—4 Stunden zur Beendigung der Reaktion, destilliert das Benzol ab und äthert aus. Der in Äther unlösliche Rückstand wird mit Wasser versetzt, nochmals ausgeäthert und nach Einengen durch Salzsäure-Zusatz Camphersäure gefällt.

Im Äther befinden sich Camphersäure-anhydrid, Malonester, Benzol und Camphoryl-malonester, sie lassen sich durch Destillation im Vakuum trennen.

1. Fraktion:	12 mm, bis 110° [1])	Benzol, Malonester.
2. Fraktion:	12 mm, bis 190°	Camphersäure-anhydrid.
3. Fraktion:	12 mm, 212—218°	„Camphoryl-malonester“.

Der Ester (3. Fraktion) wurde beim Erkalten fest und krystallisierte in schönen, grossen Pyramiden, Smp. = 83—84°. Ausbeute: 55—62 % der Theorie.

Hydrierung des Camphoryl-malonesters.

10 g Camphoryl-malonester, in 150 cm³ Essigester gelöst, wurden mit 25 g Nickelkatalysator[2]) in der Hydrierbombe bei 100° und 85 Atm. 36 Stunden geschüttelt. Druckabnahme 19 Atm.

Die heisse Hydrierflüssigkeit wurde durch ein Papierfilter scharf abgesogen und der Filterrückstand dreimal mit heissem Essigester nachgewaschen. Nach Vertreiben des Lösungsmittels erhielten wir einen Sirup, der zum Teil krystallinisch erstarrte und hauptsächlich aus grünlich gefärbtem, zähem Öl bestand. Er löste sich grösstenteils in Sodalösung und entfärbte Kaliumpermanganatlösung in der Kälte erst nach längerem Stehen. Der ganze Rückstand wurde mit Äther und verdünnter Salzsäure geschüttelt, um auch das Hydrierungsprodukt, das zum Teil als Nickelsalz einer Säure vorliegt und in Äther unlöslich ist, zu zersetzen. Neutraler Anteil: 4,5 g Ausgangsmaterial, Smp. = 81°. Saurer Anteil: 3,5 g hellgelbe, klebrige Schmiere, die weder selbst krystallisiert noch krystallisierte Salze bildet und bei 12 mm und 110° ohne zu destillieren sich zersetzt. Durch Verseifen erhielten wir daraus eine schön krystallisierte Säure, in der Folge „Tricarbonsäure“ genannt.

1, 2, 2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-(β-isobernsteinsäure-(3)) (III).

Da bei der Titration des sauren Hydrierungsproduktes 40 % mehr Lauge als erwartet verbraucht wurde, muss mehr als nur eine freie Carboxylgruppe vorhanden sein. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch

[1]) Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert.

[2]) Katalysator des Basler Laboratoriums.

von sauren Mono- und Di-estern der Tricarbonsäure vor, und, wie nach der Verseifung festgestellt wurde, auch vom Monoester der Dicarbonsäure, die durch Decarboxylierung aus der Tricarbonsäure entstanden ist.

Das Estergemisch wurde durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge verseift, das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Säure mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Trennung geschah durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser. Tricarbonsäure (III): Smp. = 180—182°, unlöslich in heissem Wasser. Dicarbonsäure (IV): Smp. = 141—144°, löslich in heissem Wasser, aus Tricarbonsäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt erhalten.

Optimale Ausbeuten erhielten wir in der Folge unter nachstehenden Bedingungen:

Als Lösungsmittel bewährte sich eine Mischung von Alkohol-Essigester-Wasser im Verhältnis 3 : 2 : 1 unter einem Druck von 130 Atmosphären bei 120—130°. Da die bei der Reduktion entstehenden sauren Ester nicht nur den Nickelkatalysator, sondern auch den Stahl der Bombe angreifen, musste ein Glaseinsatzgefäss konstruiert (in der Diss. beschrieben) und verwendet werden. Die Ausbeuten betrugen 85—90 % und liessen sich durch längere Hydrierung nicht mehr steigern, nach 36 Stunden war die Wasserstoffaufnahme in allen Fällen beendet.

Trimethylester der Tricarbonsäure (III).

20 g Tricarbonsäure werden mit gesättigter Sodalösung bis zur bleibenden Rotfärbung mit Phenolphtalein neutralisiert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Man giesst in einen Dreibalskolben um und lässt, unter mechanischem Rühren und unter Rückfluss, durch den Tropftrichter in 5 Minuten 31 g Dimethylsulfat einfliessen. Die Veresterung tritt sofort ein, der Kolbeninhalt erhitzt sich zum Sieden und es scheidet sich an der Oberfläche ein unlösliches Öl ab. Nach 30 Minuten giesst man auf Eis, äthert aus, trocknet über Magnesiumsulfat, vertreibt den Äther und destilliert den Ester unter 11 mm Druck bei 139—140°. Der Ester ist ein wasserklares, dickflüssiges Öl, das beim Stehen gummiartig zähe wird, aber nicht krystallisiert. Ausbeute: 17 g = 73 %.

$C_{16}H_{26}O_6$	Ber. C 61,19		H 8,80%
	Gef. „ 60,98; 61,11		„ 8,69; 8,34%

Dimethylester der Dicarbonsäure (IV).

Die Dicarbonsäure wurde wie oben angegeben verestert. Der Ester erstarrt, wenn er sehr rein ist, bei 27° und schmilzt bei 35°.

Sdp.$_{10\,mm}$ 154—156°; Ausbeute: 95 %.

$C_{14}H_{24}O_4$	Ber. C 65,62		H 9,45%
	Gef. „ 65,32		„ 9,16%

Versuche, die Ester nach *Dieckmann*[1]) mit Natrium oder Natriumamid zum Homocampher (VI) zu kondensieren.

Der Trimethylester oder der Dimethylester wurde mit granuliertem Natrium (gepulvertem Natriumamid) unter Zusatz von einigen cm^3 Äthylalkohol (oder Methanol) mit absolutem Toluol als Lösungsmittel (1 Versuch ohne Lösungsmittel) im Ölbad 1 Stunde erhitzt (130°, 140°, 160°, 220°). Nach Erkalten wurde mit 30 cm^3 Äther überschichtet und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach Verdampfen des Äthers bleibt ein Öl, das sich mit Eisen(III)-chloridlösung dunkelblau färbte. Ein Semicarbazon konnte daraus nicht gewonnen werden.

Aufarbeitung (beschrieben für Tricarbonsäure-ester als Ausgangsmaterial): Durch Verseifen mit heisser, methylalkoholischer Kalilauge gelang es, das Öl in einen sauren und einen neutralen Anteil zu trennen.

Saurer Anteil: Tricarbonsäure (III).

Neutraler Anteil: Homocampher (VI), 0,8 g, riecht ähnlich dem Campher, aus Alkohol umkrystallisiert Smp. = 185° (Literatur: Smp. = 189—190°).

Semicarbazon des Homocamphers.

Feine, weisse Krystalle, Smp. = 243—245°. (Literatur: Smp. = 250—252°.)

$C_{12}H_{21}ON_3$ Ber. N 18,83 Gef. N 18,84%

Chlorid der Dicarbonsäure (IVa).

9 g Dicarbonsäure werden mit 35 g Thionylchlorid versetzt, 24 Stunden auf 40° erwärmt, das überschüssige Thionylchlorid wird im Vakuum abgesaugt.

Chlorid: Sdp.$_{10\,mm}$ 157—158°, wasserhell, raucht an der Luft.

Di-p-toluidid, aus dem Dichlorid dargestellt. Feine weisse Krystalle, aus Alkohol umgelöst, Smp. = 190°.

$C_{26}H_{34}O_2N_2$ Ber. C 76,90 H 8,38 N 6,90
Gef. „ 76,85 „ 8,21 „ 7,11; 7,20%

1,2,2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-n-oxypropyl-cyclopentan (VII).

Ein 3 Liter fassender Dreihalskolben, mit *Dimroth*-Kühler und Rührwerk versehen, wird auf dem Ölbad auf 90° vorgewärmt, das in Stücke geschnittene Natrium (60 g) wird auf einmal eingeworfen und durch den dritten Stutzen die Lösung von 30 g Dimethylester in 700 cm^3 über Natrium destilliertem n-Butylalkohol auf einmal kalt zugegeben. Es tritt sofort heftige Wasserstoffentwicklung ein und das Reaktionsgemisch beginnt zu sieden. Nach Ablauf der ersten Reaktion wird rasch gerührt und das Ölbad auf 160° angeheizt. Nach ca. 30 Minuten ist alles Natrium bis auf kleine Reste gelöst und die Reduktion ist beendet. Zur vollständigen Lösung des Natriums wer-

[1]) *W. Dieckmann*, A. **317**, 27 (1901).

den noch 50 cm³ absoluter Äthylalkohol zugegeben. Jetzt giesst man den Kolbeninhalt in einen 2-Liter-Kolben um und treibt den Butylalkohol mit Wasserdampf über. Die stark alkalische Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und im Extraktionsapparat ausgeäthert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Es bleiben 18 g eines gelben Öles, das im Vakuum unter 10 mm bei 178—180° als dickflüssiges, wasserklares Produkt destilliert. 14 g = 60 %.

$C_{12}H_{24}O_2$ Ber. C 72,00 H 12,00%
Gef. „ 71,87 „ 11,93%

Di-p-nitrobenzoat von (VII).

3,9 g Glykol, 5,4 g p-Nitrobenzoylchlorid, 2,5 g wasserfreies Pyridin und 120 cm³ absolutes Toluol werden zusammen vermischt; dabei tritt sofort Erwärmung ein und das Gemisch erstarrt. Zur Beendigung kocht man noch 2 Stunden unter Rückfluss und lässt erkalten. Das Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser und Äther geschüttelt, der Ätherauszug 3mal mit verdünnter Salzsäure und 4mal mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. 4,4 g weisse Krystalle, aus Alkohol-Essigester, Smp. = 145°.

$C_{26}H_{28}O_8N_2$ Ber. N 5,63 Gef. N 5,47; 5,41%

Di-acetat von (VII).

2,0 g Glykol, 0,5 g trockenes Kaliumacetat und 4 cm³ Essigsäure-anhydrid werden 1 Stunde zum Sieden erhitzt und im Vakuum destilliert. Unter 11 mm bei 186° geht ein wasserhelles, leichtflüssiges Öl über, das in Äther aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung gewaschen, getrocknet und nochmals destilliert wird. 189—191°. Ausbeute: 2,4 g = 85%.

$C_{16}H_{28}O_4$ Ber. C 67,50 H 9,85%
Gef. „ 67,27 „ 9,88%

1,2,2-Trimethyl-3-brompropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (IX).

5 g Rohglykol (1mal destilliert) werden in 10 cm³ Eisessig in der Kälte mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure gesättigt und im Bombenrohr 3 Stunden auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine rotbraune Flüssigkeit, wird auf Eis gegossen, mit Sodalösung neutralisiert und durch Extrahieren mit Äther (3mal) von den neutralen Anteilen befreit. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt ein farbloses Öl aus, das beim Reiben fest wird. Smp. = 68—70°, aus Alkohol-Wasser (1:1) umkrystallisiert Smp. = 71°. Ausbeute: 0,5 g.

$C_{12}H_{21}O_2Br$ Ber. C 52,00 H 7,59 Br 28,90%
Gef. „ 51,70 „ 7,63 „ 29,94; 31,04; 30,62%

p-Toluidid von (IX).

0,5 g Säure werden mit 2,0 g Thionylchlorid auf 40—50° erwärmt; das überschüssige Thionylchlorid wird im Vakuum abgesaugt. Das Reaktionsprodukt wird in absolutem Benzol aufgenommen und mit 1,0 g p-Toluidin in 10 cm³ absolutem Benzol umgesetzt. Nach Zusatz von Wasser wird ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Das p-Toluidid krystallisiert in Nädelchen, Smp. = 98°, aus Petroläther umkrystallisiert, Smp. = 101°.

$C_{19}H_{28}ONBr$ Ber. N 3,83 Br 21,85%
Gef. „ 3,85; 3,99; 3,90 „ 21,94 *(Pregl)*; 21,80% *(Carius)*

Curriculum vitae.

Am 22. März 1912 wurde ich, Ernst Kurt Buser, in Basel geboren als Sohn des Ernst Buser, Polizeikorporal von Basel, und seiner Gattin Marie Anna geb. Lang. Ich besuchte in Basel die Primarschule, die Untere und Obere Realschule, wo ich im Frühling 1930 das Maturitätszeugnis erhielt. Ich immatrikulierte mich hierauf an der Universität Basel.

Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. F. Fichter, vor dem ich Ende Juni 1933 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie ablegte. Im Winter-Semester 1933/34 begann ich in der organischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe zu arbeiten und bestand im Dezember 1934 das Vorexamen in organischer Chemie.

Nach bestandenem Vorexamen begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe eine Arbeit über die Reduktion des „Reissert'schen Körpers" mit Natrium und Alkohol, die indessen durch eine im Militärdienst zugezogenen Krankheit unterbrochen (W.S. 1935/36) und nicht wieder aufgenommen wurde. Nach meiner Genesung begann ich vorerst halbtägig zu arbeiten und untersuchte die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden auf „Camphorylmalonester". Im Frühjahr 1937 musste ich mich einer Nachkur unterziehen, setzte aber meine Arbeit im Sommer-Semester 1937 fort, bis ich im Sommer-Semester 1938 die vorliegende Arbeit aufnahm und sie im Winter-Semester 1940/41 zu Ende führte. Durch die Mobilisation erlitt mein Studium einen Unterbruch vom September 1939 bis Mitte November 1940. Im Sommer-Semester 1939 unterrichtete ich Chemie und Physik am hiesigen Mädchengymnasium. Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

Bächtold, Bernoulli, Buchner, Bürki, Erlenmeyer, Fichter, Hagenbach, Janner, Reinhard, Ruggli, Rupe, Senn, Veillon. Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen, meinen bleibenden Dank auszusprechen.